(19)日本国特許庁(JP)　(12)**公開特許公報(A)**　(11)特許出願公開番号
特開2017-186560
(P2017-186560A)
(43)公開日　**平成29年10月12日(2017.10.12)**

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード（参考）
C08G 73/14	***(2006.01)***	C08G　73/14	４Ｊ０４３

審査請求 未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全16頁）

(21)出願番号　特願2017-74146(P2017-74146)
(22)出願日　平成29年4月4日(2017.4.4)
(31)優先権主張番号　特願2016-75894(P2016-75894)
(32)優先日　平成28年4月5日(2016.4.5)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000004503
ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町１丁目５０番地
(72)発明者　藤田　昌志
京都府宇治市宇治小桜２３　ユニチカ株式会社宇治事業所内
(72)発明者　中井　誠
京都府宇治市宇治小桜２３　ユニチカ株式会社宇治事業所内
(72)発明者　福林　夢人
京都府宇治市宇治小桜２３　ユニチカ株式会社宇治事業所内

Ｆターム(参考)　4J043 QB26 RA34 SA06 SB01 TA11
TA21 TB01 UA121 UA122 ZB01
ZB03 ZB13 ZB48 ZB51 ZB59

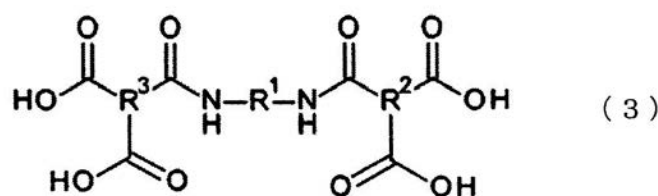
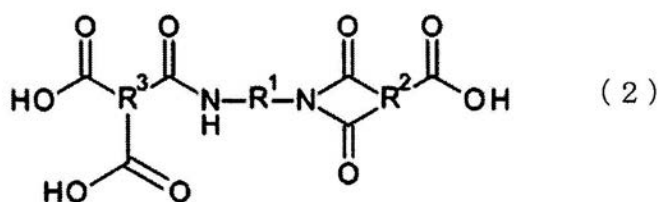
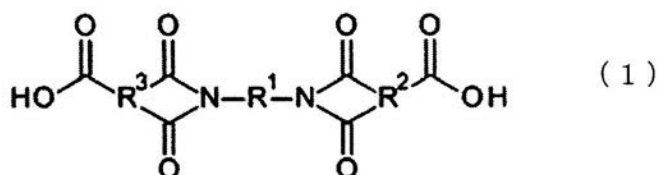
(54)【発明の名称】ポリアミドイミド前駆体溶液

(57)【要約】　（修正有）
【課題】酸クロライドやイソシアネートを用いずに、水等の環境への負荷の小さい溶媒を用いて製造することが可能であって、イミド化工程を必要としないポリアミドイミド前駆体の溶液の提供。
【解決手段】構造中に、カルボキシシル基と、アミド結合及び／又はイミド結合を含有する化合物（Ａ）と、アミノ基を含有する化合物（Ｂ）からなる塩と、溶媒から構成されるポリアミドイミド前駆体溶液。溶媒が水であり、更に添加剤剤を添加することが好ましいポリアミドイミド前駆体溶液。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
構造中に、カルボキシル基と、アミド結合および／またはイミド結合を含有する化合物（Ａ）と、アミノ基を含有する化合物（Ｂ）からなる塩と、溶媒から構成されることを特徴とするポリアミドイミド前駆体溶液。
【請求項２】
構造中に、カルボキシル基と、アミド結合および／またはイミド結合を含有する化合物（Ａ）が、一般式（１）～（３）で表される化合物のうち1種以上であること特徴とする請求項１に記載のポリアミドイミド前駆体溶液。
【化１】

（１）

（２）

（３）

［式中、Ｒ^{1}は２価の基を示し、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}は、独立して、３価の基を示す。］
【請求項３】
溶媒が、水であることを特徴とする請求項１または２に記載のポリアミドイミド前駆体溶液。
【請求項４】
さらに、分散安定剤を添加することを特徴とする請求項１～３いずれかに記載のポリアミドイミド前駆体溶液。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリアミドイミド前駆体溶液に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ポリアミドイミドは、耐熱性や耐薬品性が高いことから、フィルム、電線被覆材、成形材、接着材等の用途に広く用いられている。一般に、ポリアミドイミドは、有機溶媒に溶解した原料を加熱反応させてポリアミド－アミド酸と呼ばれる前駆体を経て、前記有機溶媒を留去させ、重合体を得ている（例えば、特許文献１）。
【０００３】
しかしながら、ポリアミド－アミド酸の製造に用いられる原料は、酸クロライドやイソシアネートのように、環境への負荷が大きく、取扱い性が悪いものが多い。さらに、酸クロライドは非常に高価である上に、製造中に塩化水素が副生するため後処理工程が必要でありコストが高くなるという問題がある。また、ポリアミド－アミド酸は、一般に溶媒として溶解力の高い高価な有機溶媒に溶解して用いるが、そのような有機溶媒は環境への負

荷が大きいものが多い。さらに、ポリアミドーアミド酸をポリアミドイミドとする場合、高温で熱処理するイミド化工程が必要であるため、経済的に不利であるという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特表２００２－５３８２７８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、上記課題を解決するものであって、酸クロライドやイソシアネートを用いずに、水等の環境への負荷の小さい溶媒を用いて製造することが可能であって、イミド化工程を必要としないポリアミドイミド前駆体の溶液を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、上記問題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【０００７】

すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

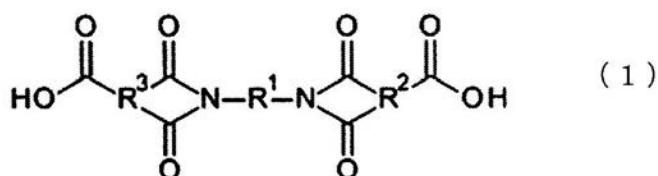
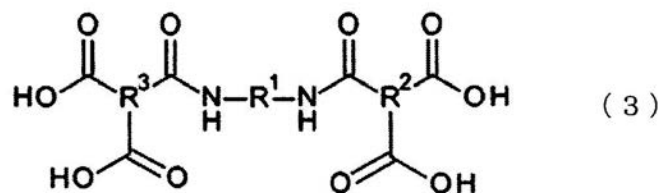
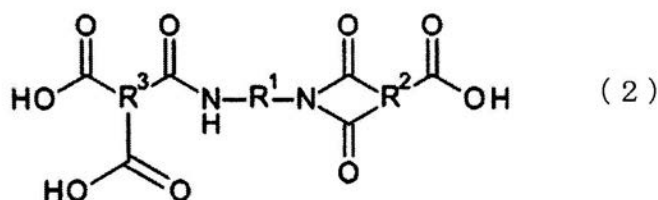
（１）構造中に、カルボキシル基と、アミド結合および／またはイミド結合を含有する化合物（Ａ）と、アミノ基を含有する化合物（Ｂ）からなる塩と、溶媒から構成されることを特徴とするポリアミドイミド前駆体溶液。

（２）構造中に、カルボキシル基と、アミド結合および／またはイミド結合を含有する化合物（Ａ）が、一般式（１）～（３）で表される化合物のうち1種以上であること特徴とする（１）に記載のポリアミドイミド前駆体溶液。

【化１】

（１）

（２）

（３）

［式中、Ｒ^{1}は２価の基を示し、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}は、独立して、３価の基を示す。］

（３）溶媒が、水であることを特徴とする（１）または（２）に記載のポリアミドイミド前駆体溶液。

（４）さらに、分散安定剤を添加することを特徴とする（１）～（３）いずれかに記載のポリアミドイミド前駆体溶液。

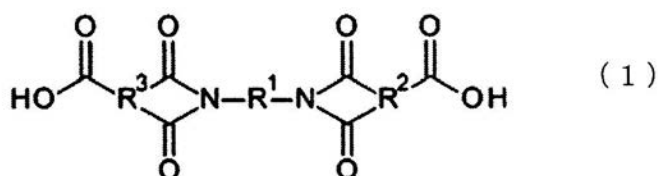
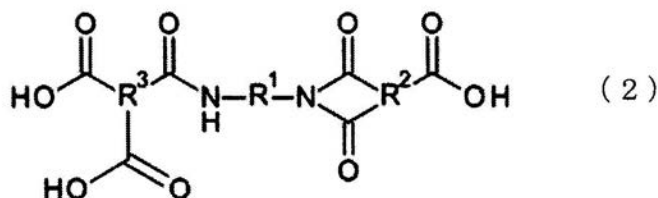
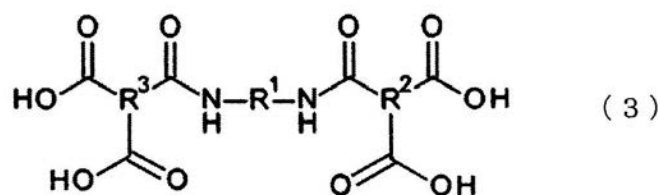
【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、酸クロライドやイソシアネートを用いずに、水等の環境への負荷の小さい溶媒を用いて製造することが可能であって、イミド化工程を必要としないポリアミドイミド前駆体の溶液を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
本発明のポリアミドイミド前駆体溶液は、構造中に、カルボキシル基と、アミド結合および／またはイミド結合を含有する化合物（Ａ）と、アミノ基を含有する化合物（Ｂ）からなる塩と、溶媒から構成される。
【００１０】
本発明に用いる化合物（Ａ）としては、構造中に、カルボキシル基と、アミド結合および／またはイミド結合を有し、ポリアミドイミドの前駆体となりえるものであれば特に限定されないが、例えば、一般式（１）～（３）で表される化合物が挙げられ、中でも一般式（１）で表される化合物を主成分とするものが好ましく、一般式（１）で表される化合物を３５質量％以上含むものがより好ましく、一般式（１）で表される化合物を５０質量％以上含むものがさらに好ましく、一般式（１）で表される化合物を６０質量％以上含むものが特に好ましい。化合物（Ａ）は、単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。
【化２】

（１）

（２）

（３）

【００１１】
一般式（１）～（３）において、R^1は、２価の基であり、例えば、ジアミンの残基が挙げられる。ジアミン残基を与えるジアミンとしては、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンいずれであってもよい。前記ジアミンは、構造中に－Ｏ－、－Ｓ－が含まれてもよいし、水素原子の１つ以上がハロゲンに置換されていてもよいし、側鎖を有していてもよい。前記ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、ｐ－キシリレンジアミン、ベンジジン、４，４’－ジアミノジフェニルプロパン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３－ジアミノベンゾフェノン、４，４－ジアミノベンゾフェノン、２，４－トリレンジアミン、２，６－トリレンジアミン、１，５－ジアミノナフタレン、３，３－ジアミノナフタレン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，１０－ジアミノ－１，１０－ジメチルデカン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，

４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、イソホロンジアミン、α，ω－ビスアミノポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、１，３－ビス（３－アミノプロピル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、ビス（１０－アミノデカメチレン）テトラメチルジシロキサン、ビス（３－アミノフェノキシメチル）テトラメチルジシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリメチルフェニルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリ（ジメチルシロキサン－ジフェニルシロキサン）コポリマー、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、ベンゾグアナミンが挙げられる。中でも、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）からなる塩の水溶性が高くなることから、ｍ－キシリレンジアミンが好ましい。前記ジアミンは、単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

【００１２】

一般式（１）～（３）において、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}は、３価の基であり、例えば、トリカルボン酸の残基が挙げられる。トリカルボン酸の残基を与えるトリカルボン酸としては、芳香族トリカルボン酸、脂肪族トリカルボン酸、脂環式トリカルボン酸いずれであってもよい。前記トリカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸無水物、２，３，６－ナフタレントリカルボン酸無水物、２，３，６－アントラセントリカルボン酸無水物、３，４，４’－ビフェニルトリカルボン酸無水物、１，２，４－シクロヘキサントリカルボン酸無水物等が挙げられ、中でも、反応性が高いことから、トリメリット酸無水物が好ましい。前記トリカルボン酸は、単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

【００１３】

本発明に用いる化合物（Ｂ）としては、アミノ基を有し、ポリアミドイミドの前駆体となりえるものであれば特に限定されないが、例えば、一般式（１）～（３）の化合物のＲ^{1}を与えるジアミンと同一のジアミンや、３価以上のアミン化合物が挙げられる。化合物（Ｂ）がジアミンの場合、一般式（１）～（３）の化合物のＲ^{1}を与えるジアミンと同一であっても、異なっていてもよい。３価以上のアミノ化合物としては、例えば、プロパントリアミン、ブタントリアミン、ウンデカントリアミン、ピリミジントリアミン、ベンゼントリアミン、トリ（アミノフェニル）メタン、トリ（アミノフェニル）エタン、トリ（アミノフェニル）プロパン、トリ（アミノフェニル）トリフルオロエタン、テトラ（アミノフェニル）メタン、ベンゼンテトラアミン、ピリミジンテトラアミン、ベンゼンペンタアミン、ベンゼンヘキサアミンが挙げられる。化合物（Ｂ）としては、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）からなる塩の水溶性が高くなることから、ｍ－キシリレンジアミンが好ましい。化合物（Ｂ）は、単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

【００１４】

本発明に用いる溶媒としては、有機溶媒、水いずれであってもよいが、取扱い性や環境に対する影響が小さいことから、水が好ましい。有機溶媒としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートが挙げられる。

【００１５】

本発明のポリアミドイミド前駆体溶液は、溶媒中で、化合物（Ａ）と、化合物（Ｂ）を反応させることにより得ることができる。反応温度は、用いる化合物（Ａ）や化合物（Ｂ）に応じて適宜設定されるが、５～２３０℃とすることが好ましく、２０～１５０℃とすることがより好ましく、２０～８５℃とすることがさらに好ましい。化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の反応方法としては特に限定されないが、溶媒に化合物（Ａ）を懸濁させたのち化合物（Ｂ）を添加して反応させてもよいし、溶媒に化合物（Ｂ）を溶解させたのち化合物（Ａ）を添加して反応させてもよいし、溶媒に化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）を同時に添加して反応させてもよいし、溶媒に化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）を分割して添加して反応

させてもよいし、化合物（Ａ）や化合物（Ｂ）をそれぞれ溶媒に溶解または懸濁したのち混合して反応させてもよい。化合物（Ａ）は、溶媒に溶解しにくく、懸濁しかできない場合が多いが、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）が反応し塩が形成されれば、反応液は均一なものとなる。ポリアミドイミド前駆体溶液の作製は、窒素等の不活性ガス気流中でおこなってもよく、加圧下でおこなってもよい。

【００１６】

ポリアミドイミド前駆体溶液を作製する際の化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）のモル比率[（Ａ）／（Ｂ）]は、８０／２０～４０／６０とすることが好ましく、５２／４８～４８／５２とすることがより好ましい。化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）のモル比率[（Ａ）／（Ｂ）]が８０／２０～４０／６０の範囲外である場合、目的とする前駆体が得られない場合がある。

【００１７】

ポリアミドイミド前駆体溶液には、化合物（Ａ）および化合物（Ｂ）の溶解性や保存安定性を向上させる観点から、分散安定剤を添加することが好ましい。分散安定剤は、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）とを混合させる前に添加してもよいし、混合後添加してもよい。分散安定剤としては、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン・両性イオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤や、原料の溶解性向上、塩生成の促進、ｐＨ調整の観点から、化合物（Ｂ）以外のアミン化合物等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、例えば、ニューコール２３０３、ニューコールＮＴ－３、ニューコールＮＴ－５、ニューコールＮＴ－７、ニューコール１５２５、ニューコール７０４、ニューコール７０６、ニューコール７０７、ニューコール７０８、ニューコール７０９、ニューコール７０７－Ｆ、ニューコール２５、ニューコール８２（日本乳化剤社製）が挙げられる。陰イオン界面活性剤としては、例えば、ニューコール２１０、ニューコール２４０、ニューコールＢ４－ＳＮ、ニューコール１０２０－ＳＮ（日本乳化剤社製）が挙げられる。陽イオン・両性イオン界面活性剤としては、例えば、テクスノールＲ２、テクスノールＩＬ５５、テクスノールＲＳ－８１１（日本乳化剤社製）が挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックＦ－１１４、メガファックＦ－４１０、メガファックＦ－４４４、メガファックＦ－４７７、メガファックＦ－５５１、メガファックＦ－５５４、メガファックＦ－５５９、メガファックＦ－５６９、メガファックＲ－４３、メガファックＲ－９４（ＤＩＣ社製）が挙げられる。化合物（Ｂ）以外のアミン化合物としては、芳香族アミンや脂肪族アミンが挙げられる。芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、ピリジン、オキサゾール、チアゾールが挙げられる。脂肪族アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の第１級アミンや、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピロール等の第２級アミンや、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等の第３級アミンが挙げられ、中でも、加熱した際にカルボン酸とアミド結合を形成しないという観点から、第３級アミンが好ましい。

【００１８】

なお、化合物（Ａ）は、対応するトリカルボン酸無水物および対応するジアミンを用いて、両者を溶媒中で加熱撹拌したり、高温下での溶融押出したりすることにより製造することができるが、これらの方法に限定されない。前者の方法としては、例えば、トリカルボン酸無水物とジアミンとを溶媒（脂肪族カルボン酸類、脂肪族カルボン酸類、Ｎ，Ｎ－ジアルキルカルボキシルアミド類、アルコール類、エステル類、ハロゲン化炭化水素類等）中で加熱し反応させて、反応終了後に、反応液から分離精製することにより得ることができる。対応するトリカルボン酸無水物とジアミンのモル比率は、２：１であることが好ましい。

【００１９】

本発明のポリアミドイミド前駆体の固形分濃度は、１～８０質量％とすることが好ましく、１～６０質量％とすることがより好ましく、５～５０質量％とすることがさらに好ま

しい。固形分濃度を１～８０質量％とすることにより、塗布するのに適した溶液粘度とすることができる。なお、固形分濃度とは、溶液中に占める化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）の合計量の質量割合を百分率で表した数値である。

【００２０】

本発明のポリアミドイミド前駆体溶液の作製においては、原料を反応容器に供給する際に、本発明の効果を損なわない範囲において、分子量制御の観点から、末端封鎖剤、重合触媒を加えてもよい。さらに、必要に応じて他の添加剤を加えてもよい。

【００２１】

末端封鎖剤は、高分子の末端官能基を封止するものである。末端封鎖剤としては、例えば、酢酸、ラウリン酸、安息香酸、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが挙げられる。末端封鎖剤の含有量は、ポリアミドイミド前駆体の総モル数に対して５モル％以下であることが好ましい。

【００２２】

重合触媒としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸およびそれらの塩が挙げられる。重合触媒の含有量は、製品の性能や加工性低下の原因となるため、ポリアミドイミド前駆体の総モル数に対して２モル％以下であることが好ましい。

【００２３】

他の添加剤としては、例えば、架橋剤、硬化剤、硬化促進剤、可塑剤、密着付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、消泡剤、酸化防止剤、帯電防止剤、イオン捕捉剤、難燃剤、顔染料、有機粒子、希釈剤、無機充填剤、フィラー、安定剤が挙げられる。添加剤の含有量は、ポリアミドイミド前駆体の反応性の観点から、ポリアミドイミド前駆体の総質量に対して３０質量％以下が好ましい。

【００２４】

本発明のポリアミドイミド前駆体溶液は、流延法、スピンコート法、スプレイコート法等により基材上に塗布し、加熱して重合することによって、ポリアミドイミドの被膜や、ポリアミドイミドの被膜を基材上に有する積層体を得ることができる。加熱温度としては、１６０～３５０℃とすることが好ましい。基材から被膜を剥離することにより、ポリアミドイミドのフィルムを得ることができる。なお、被膜や積層体やフィルムには、加熱条件によって、一部イミド環が開いてカルボキシル基が存在する場合がある。

【００２５】

本発明で得られるポリアミドイミド前駆体溶液は、電気・電子分野、接着・塗料分野、自動車分野等、広範な用途に用いることができる。電気・電子分野としては、例えば、高密度磁気記録ベース、コンデンサー、ＦＰＣ用のフィルム、パワートランジスターの絶縁スペーサ、磁気ヘッドスペーサ、パワーリレーのスペーサ、トランスのスペーサ等積層材、電線・ケーブル絶縁被膜用、端末絶縁用チューブ、太陽電池、集積回路、スロットライナー等のエナメルコーティング材、蓄電素子用セパレータが挙げられる。接着・塗料分野としては、例えば、耐熱絶縁テープ、耐熱粘着テープ、低温貯蔵タンク、宇宙断熱材、限外ろ過膜、逆浸透膜、ガス分離膜の製造が挙げられる。自動車分野としては、例えば、フッ素樹脂やグラファイト等を充填した摺動部材、ガラス繊維や炭素繊維で強化した構造部材、プリプレグのマトリックスが挙げられる。

【実施例】

【００２６】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【００２７】

（１）化合物（Ａ）の同定

以下の条件により、赤外分光分析（ＩＲ）、核磁気共鳴分析（ＮＭＲ）および質量分析（ＬＣ／ＭＳ）をおこない同定した。

なお、ＩＲでは、１７７５ｃｍ$^{-1}$付近、１７１５ｃｍ$^{-1}$付近に検出されるイミド結合の有無を確認した。

（１ａ）ＩＲ
　装置：Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製　Ｓｙｓｔｅｍ　２０００　赤外分光装置
　方法：ＫＢｒ法
　積算回数：６４スキャン（分解能４ｃｍ$^{-1}$）
（１ｂ）ＮＭＲ
　装置：日本電子社製ＪＮＭ－ＥＣＡ５００
　測定核種：プロトン
　溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド
　温度：２５℃
　積算回数：１２８回
（１ｃ）ＬＣ／ＭＳ
　試料：ビスイミドジカルボン酸／ＤＭＳＯ溶液（２００μｇ／ｍＬ）
　装置：ブルカー・ダルトニクス社製ｍｉｃｒｏＴＯＦ２－ｋｐ
　カラム：Ｃａｄｅｎｚａ　ＣＤ－Ｃ１８　３μｍ　２ｍｍ×１５０ｍｍ
　移動相：（移動相Ａ）０．１％　ギ酸水溶液、（移動相Ｂ）メタノール
グラジエント（Ｂ　Ｃｏｎｃ．）：０ｍｉｎ（５０％）－５，７ｍｉｎ（６０％）－１４．２ｍｉｎ（６０％）－１７ｍｉｎ（１００％）－２１．６ｍｉｎ（１００％）－２７．２ｍｉｎ（５０％）－３４ｍｉｎ（５０％）
　イオン化法：ＥＳＩ
　検出条件：Ｎｅｇａｔｉｖｅモード

【００２８】
（２）化合物（Ａ）の純度
　（１ｃ）の質量分析（ＬＣ／ＭＳ）により、得られる質量スペクトル中に検出された一般式（１）～（３）で表される化合物のイオン強度比のうち、一般式（１）で表される化合物が占めるイオン強度比の割合を求めた。

【００２９】
（３）化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定
　溶媒を留去させるか、貧溶媒により析出させるかして、塩を分離した。
得られた塩は以下の条件により、ＩＲおよび示差走査熱量分析（ＤＳＣ）をおこない同定した。
　なお、ＩＲでは、１６４ｃｍ$^{-1}$、１５５９ｃｍ$^{-1}$、１３７４ｃｍ$^{-1}$付近に検出されるカルボン酸とアミンの塩に由来する吸収の増加の有無を確認し、ＤＳＣでは、化合物（Ｂ）の融点に由来するピークの消失の有無を確認した。
（３ａ）ＩＲ
　装置：Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製　Ｓｙｓｔｅｍ　２０００　赤外分光装置
　方法：ＫＢｒ法
　積算回数：６４スキャン（分解能４ｃｍ$^{-1}$）
（３ｂ）ＤＳＣ
　装置：Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製　ＤＳＣ８５００
　方法：窒素雰囲気下で２５℃から３５０℃まで２０℃／分で昇温し、観測される結晶融解ピークのピークトップ温度を融点とした。

【００３０】
（４）ポリアミドイミドの同定
　以下の条件により、ＩＲ分析およびＤＳＣをおこない同定した。
　なお、ＩＲでは、１５３１ｃｍ－１、１６６３ｃｍ－１付近に検出されるアミド結合に由来する吸収の増加の有無で確認し、ＤＳＣでは、ポリアミドイミドのガラス転移温度（Ｔｇ）の有無で確認した。
（４ａ）ＩＲ
　装置：Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製　Ｓｙｓｔｅｍ　２０００　赤外分光装置
　方法：ＫＢｒ法

積算回数：６４スキャン（分解能４ｃｍ$^{-1}$）
（４ｂ）ＤＳＣ
装置：Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製　ＤＳＣ８５００
方法：窒素雰囲気下で２５℃から３５０℃まで２０℃／分で昇温し、１ｓｔ　ｓｃａｎにおいて１２０℃以上で観測される２つの屈曲点の中間点をガラス転移温度（Ｔｇ）とした。
【００３１】
（４）溶液粘度
トキメック社製、ＤＶＬ－ＢＩＩ型デジタル粘度計（Ｂ型粘度計）を用い、３０℃における値を測定した。
【００３２】
実施例１
トリメリット酸無水物３８．４２６ｇ（０．２００ｍｏｌ）とｍ－キシリレンジアミン１３．６１９ｇ（０．１００ｍｏｌ）をＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５００ｍＬに溶解させ、窒素ガスを通じながら８０℃に加熱して１時間撹拌して反応させた。反応液から溶媒を留去させて３００℃で２時間焼成をおこない、化合物（Ａ－１）を得た。
得られた化合物は分析方法の化合物（Ａ）の同定により、下記に示す化合物（Ａ－１）であることが確認でき、純度は９９．１％であった。
化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、９０℃に加熱した水３３．３１ｇに懸濁させたのち、懸濁液を撹拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２８４．２Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００３３】
実施例２
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水１７．０１ｇに懸濁させたのち、懸濁液を撹拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２５０．３Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００３４】
実施例３
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン３３．３１ｇに溶解させたのち、溶液を撹拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２４１．７Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００３５】
実施例４
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン１７．０１ｇに溶解させたのち、溶液を撹拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５

ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２０３．６Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００３６】
実施例５
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１７．０１ｇに溶解させたのち、溶液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２１０．８Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００３７】
実施例６
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水８．５１ｇとＮ－メチル－２－ピロリドン８．５１ｇの混合溶液に懸濁させたのち、懸濁液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２３２．１Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００３８】
実施例７
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水９．２９ｇに懸濁させたのち、懸濁液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエタノールアミン２４．０２０ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、３２５．８Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００３９】
実施例８
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水２０．５７ｇに懸濁させたのち、懸濁液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とピリジン１２．７３５ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、７４．０Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００４０】
実施例９
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水３３．０６ｇに懸濁させたのち、懸濁液を攪拌し

ながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とフッ素系界面活性剤０．２５０ｇを加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。なお、フッ素系活性剤としては、メガファックＦ－４７７（ＤＩＣ社製）を用いた。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２６８．３Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００４１】
実施例１０
　実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水１６．８１ｇに懸濁させたのち、懸濁液を撹拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．４１９ｇ（０．０７６５ｍｏｌ）と１，２，３－プロパントリアミン０．２４１ｇ（０．００２７ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、３４８．７Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００４２】
実施例１１
　実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水１７．０１ｇに懸濁させたのち、懸濁液を撹拌しながら、ｐ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２３．７Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｐ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００４３】
実施例１２
　実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン３６．７４ｇに溶解させたのち、溶液を撹拌しながら、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル１６．１１９ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１１８．５Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからなる塩が生成していることが確認できた。
【００４４】
実施例１３
　実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン２０．４５ｇに溶解させたのち、溶液を撹拌しながら、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル１６．１１９ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１０５．７Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからなる塩が生成していることが確認できた。

【００４５】
実施例１４
　実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水１０．２２ｇとＮ－メチル－２－ピロリドン１０．２２ｇの混合溶液に懸濁させたのち、懸濁液を撹拌しながら、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル１６．１１９ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１３７．３Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテルからなる塩が生成していることが確認できた。

10

【００４６】
実施例１５
　実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン３２．２３ｇに溶解させたのち、溶液を撹拌しながら、ヘキサメチレンジアミン９．３５４ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、８９．３Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とヘキサメチレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。

20

【００４７】
実施例１６
　実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン１５．９４ｇに溶解させたのち、溶液を撹拌しながら、ヘキサメチレンジアミン９．３５４ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、８３．８Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とヘキサメチレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。

30

【００４８】
実施例１７
　実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水７．９７ｇとＮ－メチル－２－ピロリドン７．９７ｇの混合溶液に懸濁させたのち、懸濁液を撹拌しながら、ヘキサメチレンジアミン９．３５４ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
　得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１２１．２Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とヘキサメチレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。

40

【００４９】
実施例１８
　トリメリット酸無水物３８．４２６ｇ（０．２００ｍｏｌ）とｐ－キシリレンジアミン１３．６１９ｇ（０．１００ｍｏｌ）をＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５００ｍＬに溶解させ、窒素ガスを通じながら８０℃に加熱して１時間撹拌して反応させた。反応液から溶媒を留去させて３００℃で２時間焼成をおこない、化合物（Ａ－２）を得た。得られた化合物は分析方法の化合物（Ａ）の同定により、下記に示す化合物（Ａ－２）であることが確認でき、純度は９８．５％であった。

50

得られた化合物（Ａ－２）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水１７．０１ｇに懸濁させたのち、懸濁液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。

得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１５５．６Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－２）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。

【００５０】

実施例１９

実施例１８と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－２）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン１７．０１ｇに溶解させたのち、溶液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。

得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１４３．８Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－２）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。

【００５１】

実施例２０

トリメリット酸無水物３８．４２６ｇ（０．２００ｍｏｌ）と４，４’－ジアミノジフェニルエーテル２０．０２４ｇ（０．１００ｍｏｌ）をＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５００ｍＬに溶解させ、窒素ガスを通じながら８０℃に加熱して１時間攪拌して反応させた。反応液から溶媒を留去させて３００℃で２時間焼成をおこない、化合物（Ａ－３）を得た。得られた化合物は分析方法の化合物（Ａ）の同定により、下記に示す化合物（Ａ－３）であることが確認でき、純度は９８．９％であった。

得られた化合物（Ａ－３）４４．１５１ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水２０．４５ｇに懸濁させたのち、懸濁液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。

得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１９１．５Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－３）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。

【００５２】

実施例２１

実施例２０と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－３）４４．１５１ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン２０．４５ｇに溶解させたのち、溶液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。

得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１８２．５Ｐａ・ｓであった。また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－３）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。

【００５３】

実施例２２

１，２，４－シクロヘキサントリカルボン酸無水物３９．６３４ｇ（０．２００ｍｏｌ）とｍ－キシリレンジアミン１３．６１９ｇ（０．１００ｍｏｌ）をＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５００ｍＬに溶解させ、窒素ガスを通じながら８０℃に加熱して１時間攪拌して反応させた。反応液から溶媒を留去させて３００℃で２時間焼成をおこない、化合物（

Ａ－４）を得た。得られた化合物は分析方法の化合物（Ａ）の同定により、下記に示す化合物（Ａ－４）であることが確認でき、純度は９５．７％であった。
得られた化合物（Ａ－４）３９．９６７ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水１７．６６ｇに懸濁させたのち、懸濁液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１２８．８Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－４）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。　　10
【００５４】
実施例２３
実施例２２と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－４）３９．９６７ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱したＮ－メチル－２－ピロリドン１７．６６ｇに溶解させたのち、溶液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加え、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、１１１．９Ｐａ・ｓであった。
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－４）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。　　20
【００５５】
実施例２４
実施例１と同様の操作をおこなって得られた化合物（Ａ－１）３８．９９５ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）を、８０℃に加熱した水１６．３７ｇに懸濁させたのち、懸濁液を攪拌しながら、ｍ－キシリレンジアミン１０．９６３ｇ（０．０８０５ｍｏｌ）とトリエチルアミン１６．２９２ｇ（０．１６１ｍｏｌ）を加えた。さらに、安息香酸０．５９０ｇ（４．８３ｍｍｏｌ）と無水次亜リン酸ナトリウム０．０４８ｇ（０．５４７ｍｍｏｌ）を加えて攪拌し、固形分濃度が６０質量％、均一な褐色のポリアミドイミド前駆体溶液を得た。
得られたポリアミドイミド前駆体溶液の溶液粘度は、２５８．９Ｐａ・ｓであった。　　30
また、分析方法の化合物（Ａ）と化合物(Ｂ)とからなる塩の同定により、化合物（Ａ－１）とｍ－キシリレンジアミンからなる塩が生成していることが確認できた。
【００５６】
[ポリアミドイミドの確認]
実施例１～２４で得られたポリアミドイミド前駆体溶液を、ベーカー式アプリケーターを用いて、金属板上に被膜を形成した。３００℃で２時間加熱して、厚さ１００μｍの被膜を有した積層体を作製し、その後、被膜を剥離してフィルムを得た。
得られたフィルムは分析方法のポリアミドイミドの同定によりポリアミドイミドが生成していることが確認できた。
【００５７】　　40
得られた化合物（Ａ－１）～（Ａ－４）の化合物を表１に示す。なお、$Ｒ^1$、$Ｒ^2$、$Ｒ^3$は、一般式（１）～（３）の基である。

【表１】

	化合物(A-1)	化合物(A-2)	化合物(A-3)	化合物(A-4)
R^1	【化3】	【化6】	【化7】	【化3】
R^2	【化4】	【化4】	【化4】	【化8】
R^3	【化5】	【化5】	【化5】	【化9】

【化3】

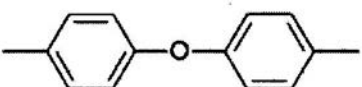
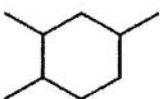
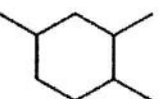
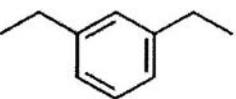
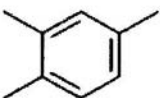
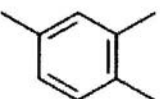
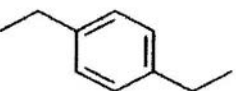
【化4】

【化5】

【化6】

【化7】

【化8】

【化9】

【００５８】
表２に、実施例１～２４で得られたポリアミドイミド前駆体溶液の原料と溶液粘度を示す。

【００５９】

【表２】

	実施例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
化合物(A)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
化合物(B)	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA/PTA	p-XDA	4,4'-ODA	4,4'-ODA	4,4'-ODA	HMDA
溶媒	水	水	NMP	NMP	DMAc	水/NMP	水	水	水	水	水	NMP	NMP	水/NMP	NMP
分散安定剤	-	TEA	-	TEA	TEA	TEA	TETA	ピリジン	FS	TEA	TEA	-	TEA	TEA	-
溶液粘度(Pa・s)	284.2	250.3	241.7	203.6	210.8	232.1	325.8	74.0	268.3	348.7	23.7	118.5	105.7	137.3	89.3

	実施例								
	16	17	18	19	20	21	22	23	24
化合物(A)	(A-1)	(A-1)	(A-2)	(A-2)	(A-3)	(A-3)	(A-4)	(A-4)	(A-1)
化合物(B)	HMDA	HMDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA	m-XDA
溶媒	NMP	水/NMP	水	NMP	水	NMP	水	NMP	水
分散安定剤	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
末端封鎖剤	-	-	-	-	-	-	-	-	安息香酸
重合触媒	-	-	-	-	-	-	-	-	無水次亜リン酸Na
溶液粘度(Pa・s)	83.8	121.2	155.6	143.8	191.5	182.5	128.8	111.9	258.9

m-XDA：m-キシリレンジアミン、p-XDA：p-キシリレンジアミン、PTA：1,2,3-プロパントリアミン、4,4'-ODA：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、HMDA：ヘキサメチレンジアミン、NMP：N-メチル-2-ピロリドン、DMAc：N,N-ジメチルアセトアミド、TEA：トリエチルアミン、TETA：トリエタノールアミン、FS：フッ素系界面活性剤（メガファックF-477）

10

20

30

40